

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-194741

(43)公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 G 23/07

C 0 1 G 23/07

B 0 1 J 8/26

B 0 1 J 8/26

審査請求 有 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-364899
(62)分割の表示 特願平6-254421の分割
(22)出願日 平成6年(1994) 9月21日

(71)出願人 000000354
石原産業株式会社
大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
(72)発明者 中島 修
三重県四日市市石原町1番地 石原産業株
式会社四日市事業所内
(72)発明者 石丸 正夫
三重県四日市市石原町1番地 石原産業株
式会社四日市事業所内
(72)発明者 渡邊 雅洋
三重県四日市市石原町1番地 石原産業株
式会社四日市事業所内

(54)【発明の名称】 フレーク状二酸化チタン粉粒体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】四塩化チタンを気相酸化して得られた二酸化チタン粒子粉末は、酸化後のガス流体から分離捕集されるが、この粒子粉末には有害成分ガスが残留しており、装置腐食の原因となるだけでなく、二酸化チタン粒子の適用媒体系での分散性や顔料特性を著しく損ねる。また、この粒子粉末は、粉末の移送、貯蔵、包装、輸送などにおける取扱い作業性がよくなく、コスト面の負担が大きい。

【解決手段】分離捕集された二酸化チタン粒子粉末を、固一気接触器及び攪拌流動層で処理して粒子粉末に残留する有害成分ガスを除去し、さらに加圧成形することによって、塩素ガス含有量が0.05ppm以下で嵩密度が0.8g/cm³以上のフレーク状二酸化チタン成形体を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】四塩化チタンを気相酸化して得られた、塩素ガスを粒子重量に対して0.05ppm以下含有する二酸化チタン粒子粉末を加圧成形して成る、高密度が0.8g/cm³以上のフレック状二酸化チタン粉粒体。

【請求項2】加圧ロール成形機を用い、該成形機のロール圧縮荷重を0.5～4ton/cm²以上にして加圧成形した請求項1記載のフレック状二酸化チタン粉粒体。

【請求項3】四塩化チタンを気相酸化して得られた、塩素ガスを含有する二酸化チタン粒子粉末を、固一気接触器に導入して不活性ガス流と向流接触させ、次いで攪拌流動層に導入して塩素ガスを粒子重量に対して0.05ppm以下になるまで除去処理し、しかる後処理粒子粉末を加圧成形することを特徴とするフレック状二酸化チタン粉粒体の製造方法。

【請求項4】加圧ロール成形機を用い、該成形機のロール圧縮荷重を0.5～4ton/cm²にして加圧成形する請求項3記載のフレック状二酸化チタン粉粒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は四塩化チタンを気相酸化して得られた二酸化チタン粒子粉末であって塩素ガス含有量を一定量以下に除去処理した粒子粉末を加圧成形して成る、移送、保管、輸送などにおいて取扱いが容易なフレック状二酸化チタン成形体及びその製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景と課題】一般的に気相反応によって製造された金属粒子、金属酸化物粒子などの固体粒子粉末は、サイクロン、バッグフィルターなどの固一気分離捕集装置によって、副生ガス、未反応ガス、キャリアーガスなどのガス流体から分離捕集される。

【0003】しかしながら、気相反応で発生する副生ガスや未反応ガスなどの有害成分ガスは、分離捕集された固体粒子表面に付着されているほか、該固体粒子粉末中に吸蔵されて取込まれ易く、このため有害成分の実質的全部を固一気分離することはきわめて困難とされている。

【0004】ところでハロゲン化チタンを気相で酸化して二酸化チタンの粒子粉末を製造する気相系合成法は、古くから行われてきているいわゆる硫酸法という液相系合成法に対して、高白色度の分散性の優れた二酸化チタン顔料を比較的小型の装置構成で大量生産が可能で、かつ生産効率的にも、またコスト的にも有利であり、さらに工程より副生されるいわゆる廃棄物の発生量が少ないなど、近年急速に工業的実施普及がはかられつつある。

【0005】しかして前記気相系合成法において、四塩化チタンを気相酸化することによって生成する二酸化チタン粒子粉末は、副生する刺激性臭気の塩素ガスや未反

応四塩化チタンガスなどの有害成分ガスからサイクロンやバッグフィルターで分離捕集される。分離捕集された二酸化チタン粒子粉末には、塩素系不純物の有害成分ガスが、約65～75%程度（該二酸化チタン粒子粉末含有ガス容積基準）残留しており、このものは種々の適用媒体系で分散性などをはじめ顔料特性をいちじるしく損ねるとともに、腐食性や環境汚染性などから禁忌されており、種々の除去方法が提案されている。

【0006】前記のようにして固一気分離捕集された二酸化チタン粒子粉末は、水中に投入してスラリー状とし、水酸化ナトリウム、アンモニアなどのアルカリで中和して残留している塩素系不純物を湿式系で除去処理している。しかしながら前記のように湿式系処理する場合は該処理後、濾過、洗浄、乾燥し、さらには粉碎などの処理を必要とし、コスト高となるのみならず、処理過程で二次的凝集などが惹起し易かったりする。とりわけ分離捕集された二酸化チタン粒子粉末を、次段で表面仕上処理を施用せず、例えば遠隔地へスラリー輸送し当該地で表面仕上処理を行う場合は、輸送コンテナの腐食性の問題とともに大量の水性媒液を輸送するためのコスト面の負担が大きく、また濾過、洗浄、乾燥、粉碎などの処理を行った後、遠隔地へ輸送する場合は、表面仕上処理時に、再度、スラリー化して該表面仕上処理を施し、その後、濾過、洗浄、乾燥、粉碎などの処理を繰返す必要があり、一層コスト面の負担が大きくなる。

【0007】一方、前記固一気分離捕集された塩素系不純物の有害成分ガスを含有する二酸化チタン粒子粉末を、いわゆる乾式系で除去処理する方法としては、例えば、（イ）気相反応で生成した二酸化チタン粒子粉末を、500～800℃で加熱処理する方法、（ロ）前記（イ）の処理において、水蒸気あるいは水蒸気とホウ酸などのガスと反応させる方法、（ハ）前記（イ）において、水蒸気や酸素などのガス流体を、二酸化チタン粒子粉末を含有するガス流体の流れに対して十字流となるように音速または超音速で噴射する方法などが提案されている。しかしながら、前記のこれらの方法による場合には、有害成分ガスの除去が十分でなかったり、多量の洗浄用ガスを必要とするため副生ガスの再利用が難しかったり、また高温での処理の場合には、エネルギーコストの増大を来すのみならず、粒子粉末が、粒子成長したり、焼結して粗大化したりして顔料特性が損なわれ易かったりし、さらには前記水蒸気処理を行う場合には、生成した塩化水素ガスが設備の腐食を惹起するなど、いずれも未だ満足されるには至っておらず、その改善が強く希求されている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、かねてより、四塩化チタンを気相酸化して得られた二酸化チタン粒子粉末を含有したガス流体を固一気分離捕集器で該粒子を分離捕集した塩素ガスなどの有害成分ガスが残留し

た粒子粉末より、有害成分ガスを、比較的簡便な処理手段で効率よく、工業的に有利にその実質的全部を除去し得る方法を提供することを目的として、種々検討を進めた。その結果、固-気分離捕集器で分離捕集された有害成分ガスを残留する二酸化チタン粒子粉末を、先ず副生ガスの再利用を阻害しない程度の比較的少量の不活性ガスで有害成分ガスを置換洗浄して大半の有害成分ガスを除去した後、次いで攪拌機付流動層中で、なお残留吸蔵している有害成分ガスを放出除去処理することによって、塩素ガスを粒子重量に対して0.05ppm以下含有する二酸化チタン粒子粉末が得られること、さらに該粒子粉末を加圧ロール成形機などの加圧成形機で高密度化処理することによって塩素ガスなどの有害成分ガスが除去された嵩密度が0.8g/cm³以上のフレーク状二酸化チタン粉粒体を得られること、さらに該粉粒体を用いることによって、有害成分ガスが除去された二酸化チタン粒子粉末の移送、貯蔵、包装、輸送などの取扱い作業性がいちじるしく容易となるとともに、バルク輸送作業等の効率化、安全性、コスト軽減化を図ることができるなどの知見を得、本発明を完成するに至ったものである。

【0009】すなわち本発明は、(1)四塩化チタンを気相酸化して得られた、塩素ガスを粒子重量に対して0.05ppm以下含有する二酸化チタン粒子粉末を加圧成形して成る、嵩密度が0.8g/cm³以上のフレーク状二酸化チタン粉粒体、(2)加圧ロール成形機を用い、該成形機のロール圧縮荷重を0.5~4ton/cm²以上にして加圧成形した前1項のフレーク状二酸化チタン粉粒体、(3)四塩化チタンを気相酸化して得られた、塩素ガスを含有する二酸化チタン粒子粉末を、固-気接触器に導入して不活性ガス流と向流接触させ、次いで攪拌流動層に導入して塩素ガスを粒子重量に対して0.05ppm以下になるまで除去処理し、しかる後処理粒子粉末を加圧成形することを特徴とするフレーク状二酸化チタン粉粒体の製造方法および、(4)加圧ロール成形機を用い、該成形機のロール圧縮荷重を0.5~4ton/cm²にして加圧成形する前3項のフレーク状二酸化チタン粉粒体の製造方法である。

【0010】本発明の適用にあたって、四塩化チタンの気相酸化によって発生する二酸化チタン粒子を含有したガス流体を固-気分離器に導入して該粒子とガスとを分離する。固-気分離器としては、粉体工業で一般的に用いられている種々の乾式の分離器、例えばサイクロンなどの遠心分離器、バッグフィルターなどの濾過分離器、電気集塵機など静電分離器などが挙げられる。

【0011】固-気分離器でガス流体から分離捕集された有害成分ガス含有二酸化チタン粒子粉末は、例えば次のように処理される。本発明を実施するための装置構成の一例を示す図1にもとづいて、これを説明する。

【0012】固-気分離器1で分離捕集された有害成分

ガスを含有する二酸化チタン粒子粉末は、先ず1の底部から降下管状の向流固-気接触器2に導入される。他方2の底部より不活性ガスが導入され、二酸化チタン粒子は2を降下しながら不活性ガスの上向流と向流接触することによって、二酸化チタン粒子粉末に含有される有害成分ガスは、置換洗浄される。前記不活性ガス流は、副生ガスの再利用が阻害されないようになるべく少量であるのが望ましく、また流速としては、吹出し速度が5~30m/秒程度でありかつ空塔速度1~10cm/秒程度である。前記範囲より低きに過ぎると有害成分ガスの置換洗浄が十分になされず、一方前記範囲より高きに過ぎると副生ガスの再利用が阻害され易くまた二酸化チタン粒子粉末の所望量の拔出し移送が損なわれたりする。なお気相反応系が高圧系で操作される場合は、前記二酸化チタン粒子粉末の拔出し移送に際してバルブの開閉操作を繰り返しながら大気圧迄減圧する。二酸化チタン粒子や気相反応系の種類、有害成分ガスの種類、装置の構成や大きさなどにより異なり一概に言えないが、前記の処理によって、被処理二酸化チタン粒子が含有する有害成分ガスの約90~96%程度を置換除去することができる。

【0013】前記のようにして不活性ガス流による処理を行った二酸化チタン粒子粉末は、次いで攪拌機構付きの流動層8に導入し、他方8の底部より多孔板10を介して気体を吹込むことによって流動化させるとともに攪拌機による強制的な剪断作用により、二酸化チタン粒子の表面に付着したり、粒子間隙に吸蔵されたりしている残留有害成分ガスを、きわめて効率よくガス洗浄して除去することができる。前記吹込み気体としては種々のものを使用し得るが、例えば空気、酸素、窒素ガスなどを使用し得る。攪拌流動層の流動化速度および、攪拌翼の速度は、それぞれ5~30cm/秒程度でありまた周端速度が1~5秒(同一地点を通過する間隔)程度であるのがよい。前記攪拌翼の形状は種々の型式のものを使用し得るがなるべく縦方向に粉末粒子を剪断するような形状のもので、縦形の種々型式のものが好ましい。前記流動化速度が前記範囲より、小さ過ぎると有害成分ガスの所望の除去効果がもたらされず、一方前記範囲より大き過ぎるといわゆるピストンフローを惹起し流動層の均一性が損なわれ効率的なガス洗浄効果がもたらされなくなる。

【0014】残留有害成分ガスを含有した二酸化チタン粒子は、攪拌流動層8の上部もしくは側部から連続的にあるいは間欠的に供給され所定時間洗浄ガスと混合接触した後排出される。排気ガスは、有害成分ガスを含んでいるので吸収設備に導入して無害処理後排出される。

【0015】本発明においては、前記のようにして攪拌流動層中で残留有害成分ガスが除去処理された二酸化チタン粒子粉末を、さらに高密度化処理して嵩密度を高め当該粉体の移送、包装、保管、輸送などにおける取扱作業性を一層容易にするとともに、コスト面でも工業的優

位性をさらに高めることができる。前記の高密度化処理は、種々の方法によっておこなうことができるが、例えば加圧ロール式の圧縮成形機を用いて嵩密度を $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上に高めることによって、フレーク状の解れ易い粉粒体を得ることができる。このものは前記取扱い作業性が良好なものであって、かつその後の水性スラリー化において容易に優れた分散懸濁系とし得るものである。

【0016】

【実施例】実施例について図1を参照して説明すると、四塩化チタンの気相酸化反応によって二酸化チタン顔料を製造する工程で、反応ガスAを固-気分離装置1で二酸化チタン粒子と副生ガスBとに分離する。固-気分離装置1の下部に向流固-気接触器2を接続し、塩素ガス成分を含有した二酸化チタン粒子と不活性ガスを向流接触させ、塩素ガスを粗置換する。この接触器は内径30cmで長さ2mである。二酸化チタン粒子の見掛け降下速度は $1\sim 5\text{cm}/\text{秒}$ である。この接触器下部管壁に4mm径の孔を周16個開け、不活性ガスCを $5\sim 20\text{cm}/\text{秒}$ の速度で二酸化チタン粒子に吹付け、上昇流も含めて塩素ガスを粗置換する。この時700,000ppmの入口塩素ガス濃度が約30,000ppm迄除去される。ここでの除去率は90%以上である。減圧容器4は、酸化反応が高圧系で行なわれる場合、ここで反応系との遮断を行なうと同時に次の操作のため大気圧に下げる装置である。操作はバルブ3, 5, 6の開閉で次のようにバルブ5, 6閉-3開-3閉-6開-6閉-5開-5閉の順で行なう。減圧容器の大きさは攪拌流動層の大きさ及び二酸化チタン粒子の供給方法によって決定される。減圧時排気されるガスは、塩素ガスを含んでいるので吸収塔12で吸収処理する。次の攪拌流動層は内径500mm、高さ2,500mmの透明塩ビで作られており、下部分散盤は2mm径の孔がピッチ12mm(開口比2.5%)で開けられている。攪拌機翼形は門型で、外径は485mm、高さは500mm、翼巾は75mmの2枚羽根であり、 $5\sim 30$ 回転/分で回転する。二酸化チタン粒子の静置層高さを500~1000mmとし、流動ガスDとして空気を用い、空塔速度 $5\sim 30\text{cm}/\text{秒}$ で該粒子を流動化させると、20~150秒の滞留時間で塩素ガス濃度を二酸化チタン粒子粉末取扱い上支障のない 0.05ppm 以下に除去することができる。次に塩素ガスが除去された二酸化チタン粒子は一般的な加圧ロール型圧縮機11に供給され、バインダーの添加なしで、操

作圧力 $0.5\sim 4\text{ton}/\text{cm}^2$ で該粒子の嵩密度 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上とし、中間製品として取出される。

【0017】

【発明の効果】本発明は、以上説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

【0018】本発明のフレーク状二酸化チタン粉粒体は、加圧成形体であって移送、貯蔵、包装、輸送などにおける取扱い作業性が粒子粉末の場合に比べて容易であって、遠隔地などへのバルク輸送や、当該地での仕上処理や加工処理での生産性の向上や高品質化を図る上で工業的に有用である。

【0019】本発明のフレーク状二酸化チタン粉粒体は、塩素ガスなどの有害成分ガスが除去されており、該ガスによる装置の腐食や酸化チタン顔料特性などの物性阻害を排除し得る。

【0020】本発明のフレーク状二酸化チタン粉粒体は、水性媒体系での分散性に優れ、これを用いて容易に水性スラリーを得ることができる。

【0021】本発明のフレーク状二酸化チタン粉粒体の製造方法によれば、塩素ガスなどの有害成分ガスが残留した二酸化チタン粒子粉末より、有害成分ガスを、比較的簡便な手段で効率よくその実質の全部を除去できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の実施に好適な処理装置構成の一例を示す系統図である。

【符号の説明】

- A 気相反応ガス(含二酸化チタン粒子)
- B 副生ガス
- C 不活性ガス
- D 流動ガス
- 1 固-気分離装置
- 2 向流固-気接触器
- 3, 5, 6 バルブ
- 4 減圧容器
- 7 定量供給装置
- 8 攪拌流動層
- 9 攪拌翼
- 10 分散盤
- 11 加圧ロール圧縮成形機
- 12 吸収塔

